

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61171732  
PUBLICATION DATE : 02-08-86

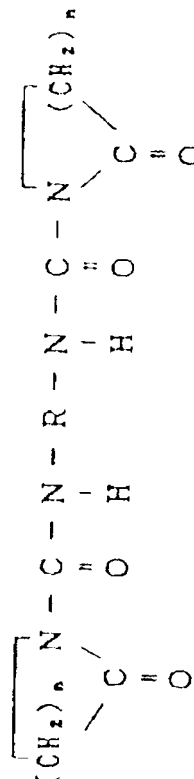
APPLICATION DATE : 23-01-85  
APPLICATION NUMBER : 60011706

APPLICANT : UNITIKA LTD;

INVENTOR : TANAKA TAKUMI;

INT.CL. : C08G 69/46

TITLE : PRODUCTION OF POLYAMIDE  
HAVING HIGH POLYMERIZATION  
DEGREE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the titled amide having improved strength characteristics in good productivity, by reacting a linear polyamide with a bislactam compound shown by a specific formula as a chain binder in a fixed ratio in a molten state.

CONSTITUTION: (A) A linear polyamide (e.g., hylon 6, nylon 11, etc.) is reacted with (B) 0.1~3wt% bislactam compound shown by the formula [R is bifunctional hydrocarbon (may contain substituent group); n is 3~7] as a chain binder in the presence of preferably 1~1,000ppm calculated as copper of a copper compound (preferably copper acetate, etc.) in a molten state, to give the aimed amide.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio



FOR PUBLICATION ONLY

TRANSLATION FROM JAPANESE

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)  
(11) Japanese Laid-Open Patent Application (Kokai) No. 61-171732  
(12) Official Gazette for Laid-Open Patent Applications (A)  
(51) Int. Cl.<sup>4</sup>:      Classification Symbols:      Internal Office Registration Nos.:

C 08 G    69/46

7142-4J

- (43) Laying-Open Date: August 2, 1986  
Request for Examination: Not yet submitted  
Number of Inventions: 1  
(Total of 3 pages [in original])
- 

- (54) Title of the Invention: **A Method for Manufacturing a Polyamide  
Having a High Degree of Polymerization**

- (21) Application No. 60-11706  
(22) Filing Date: January 23, 1985  
(72) Inventor: Yoshihiro Arai  
(72) Inventor: Takumi Tanaka  
(71) Applicant: Unitika, Ltd.

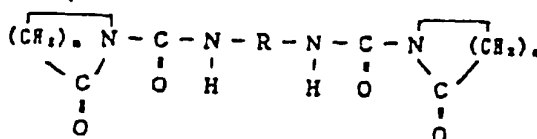
## SPECIFICATION

## 1. Title of the Invention

# A Method for Manufacturing a Polyamide Having a High Degree of Polymerization

## 2. Claims

(1) A method for manufacturing a polyamide having a high degree of polymerization, which is characterized by the fact that an essentially linear polyamide is reacted with 0.1 to 3 wt % of a bislactam compound denoted by the following general formula in the molten state.



(R indicates a bivalent hydrocarbon group (which may contain substituent groups); n is an integer from 3 through 7.)

(2) The method according to Claim 1, wherein the reaction is brought about in the presence of a 1 to 1000 ppm (as copper) of a copper compound.

### 3. Detailed Description of the Invention

### Field of Industrial Utilization

The present invention concerns a method for manufacturing a high polymeric polyamide.

## Prior Art

Nylon-6, nylon-66, and other polyamides have excellent characteristics, and are widely employed in fibers, films, and other molded articles.

In the manufacture of industrial fiber materials such as tire cords, polyamides having a particularly high degree of polymerization are required; however, in order to

obtain such high polymeric polyamides, it is necessary to allow polymerization to proceed for an extended period of time at high temperature. This makes the polyamide susceptible to thermal deterioration (gelation), reducing productivity.

Methods for obtaining high polymeric polyamides in short periods of time include those employing [illegible; possibly 'chain'] bonding agents. For example, a method employing bis-N-acyl lactam was proposed in UK Patent 693645.

### Problems Which the Invention Is Intended to Solve

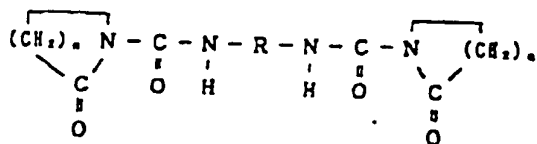
The bis-N-acyl lactam proposed in the past did not possess sufficient reactivity with polyamides, and did not achieve the objective of manufacture of a high polymeric polyamide with high productivity.

The present invention is intended to offer a method for manufacturing a high polymeric polyamide with high productivity by employing a specific bislactam compound as a [illegible; possibly 'chain'] bonding agent,

### Means Used to Solve the Aforementioned Problems

The essence of the present invention is as follows.

A method for manufacturing a polyamide having a high degree of polymerization, which is characterized by the fact that an essentially linear polyamide is reacted with 0.1 to 3 wt % of a bislactam compound denoted by the following general formula in the molten state.



(R indicates a bivalent hydrocarbon group (which may contain substituent groups); n is an integer from 3 through 7.)

Specific examples of polyamides in the present invention are nylon-6, nylon-11, nylon-12, nylon-46, nylon-66, nylon-610, poly *meta*-xylylene adipamide, nylon-66/polyhexamethylene terephthalamide copolymers, nylon-66/poly *para*-phenylene terephthalamide copolymers, and other fusible polyamides.

Specific examples of bislactam compounds denoted by the aforementioned general formula in the present invention are *N,N'*-ethylenebis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-tetramethylenebis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-hexamethylenebis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-*o*-phenylenebis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-*m*-phenylenebis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-*p*-phenylenebis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-2-methyl-*o*-phenylenebis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-2-methyl-*m*-phenylenebis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-2-methyl-*p*-phenylenebis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-diphenylene-4,4'-bis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-3,3'-dimethyldiphenylene-4,4'-bis(carbamoylcaprolactam), *N,N'*-methylenebis(4-phenylcarbamoylcaprolactam), *N,N'*-cyclohexene-1,4-bis(carbamoylcaprolactam), and the like.

In the present invention the bislactam compound is added in an amount of 0.1 to 3 wt %, and preferably 0.1 to 1 wt %, with respect to the polyamide. If the added amount of bislactam compound is too low the effect of raising the degree of polymerization will not be sufficiently displayed. Excessively large quantities will impair the characteristics of the polyamide.

In the present invention, the reaction is brought about in the presence of 1 to 1000 ppm, and preferably 1 to 500 ppm (as copper) of a copper compound. This serves to accelerate the reaction of the polyamide and the bislactam compound.

Specific examples of copper compounds are copper acetate, cuprous chloride, cupric chloride, cuprous bromide, cupric bromide, cuprous iodide, copper phthalate, copper stearate, copper pyrophosphate, etc., and various complexes of copper salts and organic compounds such as 8-oxyquinolin copper, 2-mercaptobenzoimidazole copper complex salts, and the like. Copper acetate and cuprous iodide are preferred. The above may be used individually or in mixtures of two or more.

The polyamide-bislactam compound reaction can be brought about by adding the bislactam compound during the polyamide melt polymerization process or during the melt molding process. The simplest method is to add the bislactam compound during to melt molding process to bring about reaction.

The copper compound can be added at the same time as the bislactam compound, or can be added beforehand.

Of course, other additives, such as heat resistant agents, delustering agents, colorants, extenders, fire retardants, antistatic agents, and other additives and modifiers may be added during the melt polymerization or during the molding.

#### Practical Examples

The present invention will be described in further detail below. Relative viscosity,  $\eta_r$ , is a value obtained by measurement at 25°C of a solution consisting of 1 g of polymer dissolves in 100 mL 96% sulfuric acid. The carboxyl group (COOH) and amino group (NH<sub>2</sub>) units are equivalents/10<sup>6</sup> g of polymer.

#### Practical Example

$\epsilon$ -Caprolactam was polymerized continuously using a common method. The product was made into chips, scoured, and dried, yielding chips having an  $\eta_r$  of 3.40 and a moisture content of 0.08%.

The bislactam compounds indicated in Table 1 and cuprous iodide were added to the chips. Using a 40 mm $\phi$  extruder-type melt spinning device, [the polymer] was spun at a melting temperature of 280°C and a discharge speed of 80 g/min. [The spun filaments] were wound up at a speed of 400 m/min, and then heat drawn to a ratio of 4.28 to afford 420 denier/70 filament drawn yarns.

The resulting yarns were measured to determine  $\eta_r$ , COOH content, NH<sub>2</sub> content, and strength. The results are presented in Table 1.

Table 1

		Additive		Drawn yarn characteristic values			
		Bislactam compound (wt %)	Cuprous iodide (Cu atoms, ppm)	$\eta_r$	COOH	NH <sub>2</sub>	Strength (g/d)
	1	<i>N,N'</i> -methylenebis (4-phenylcarbonyl caprolactam) (0.3)	0	3.50	28.2	45.5	9.6
	2	<i>N,N'</i> -methylenebis (4-phenylcarbonyl caprolactam) (0.3)	50	3.62	25.2	45.0	10.2
	3	<i>N,N'</i> -tetramethylenebis (carbonyl caprolactam) (0.3)	50	3.61	25.0	45.0	10.2
	4	<i>N,N'</i> - <i>p</i> -phenylenebis (carbonyl caprolactam) (0.3)	50	3.58	26.2	44.5	9.8
	1	---	0	3.36	36.0	46.0	9.0
	2	<i>N,N'</i> -terephthaloylbis (caprolactam)	50	3.30	38.0	46.5	8.6

The results in Table 1 clearly indicate that the method which pertains to the present invention yields a polyamide having a higher degree of polymerization and excellent strength characteristics. The effect is quite marked when a copper compound is also used. In contrast, when a bis-*N*-acyl lactam-type bislactam was used (Comparative Example 2), the reactivity with the polyamide was poor and no appreciable increase in the degree of polymerization was noted when this material was added to the polyamide chip and melt-spun, nor was any improvement in strength characteristics noted.

#### Merits of the Invention

As noted above, the method which pertains to the present invention makes it possible to manufacture a high polymeric polyamide having excellent strength characteristics with high productivity.

Language Service Unit

Polyglot International

November 9, 1994

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-171732

⑤Int.Cl. 4

識別記号

室内整理番号

④公開 昭和61年(1986)8月2日

C 08 G 69/46

7142-4 I

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑤発明の名称 高重合度ポリアミドの製造法

②特 願 昭60-11706

②出 願 昭60(1985)1月23日

⑦2 発 明 者 新 井 吉 弘 城陽市市辺中垣内29

⑦2 発 明 者 田 中 巧 大和郡山市額田部北町707

⑦出願人 ユニチカ株式会社 尼崎市東本町1丁目50番地

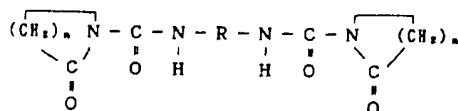
## 明細書

## 1. 発明の名称

高重合度ポリアミドの製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に線状のポリアミドと、下記一般式で表されるビスラクタム化合物 0.1~3 重量%とを熔融状態で反応させることを特徴とする高重合度ポリアミドの製造法。



〔Rは2価の炭化水素基（置換基を有してもよい）、nは3～7の整数〕

(2) 反応を銅として 1 ~ 1000ppm の銅化合物の存在下に行う特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、生産性の高い高重合度ポリアミド

の製造法に関するものである。

(従来 of 技術)

ナイロン 6、ナイロン 66 をはじめとするポリアミドはすぐれた特性を有し、繊維、フィルム、その他の成形物として広く使用されている。

ところで、タイヤコード等産業資材用繊維の製造には、特に高重合度ポリアミドが必要とされるが、高重合度ポリアミドを得るには、高温で長時間重合を進める必要があり、ポリアミドの熱劣化（ゲル化）が発生し易いとともに、生産性が悪いという問題があった。

高重合度ポリアミドを短時間で得る方法として、  
顔結合剤を使用する方法があり、例えばビス-N-  
アシルラクタムを使用する方法が、英国特許第  
693645号明細書に提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

従来提案されているビス-N-アシルラクタムはポリアミドとの反応性が十分でなく、生産性よく高重合度ポリアミドを製造するという目的を十分達成するものではなかった。

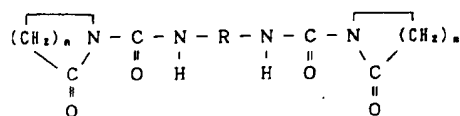


本発明は特定のビスラクタム化合物を鎖結合剤として用いることにより、生産性よく、高重合度ポリアミドを製造する方法を提供せんとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、上記目的を達成するものでその要旨は次のとおりである。

実質的に線状のポリアミドと、下記一般式で表されるビスラクトム化合物 0.1~3 重量%とを熔融状態で反応させることを特徴とする高重合度ポリアミドの製造法。



〔Rは2価の炭化水素基（置換基を有してもよい）、nは3～7の整数〕

本発明におけるポリアミドの具体例としては、ナイロン 6、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 4 6、ナイロン 6 6、ナイロン 6 10、ポリ

N, N' - 3, 3' - ジメチルジフェニレン -  
4, 4' - ビス (カルバモイルカプロラクタム),  
N, N' - メチレンビス (4 - フェニルカルバモ  
イルカプロラクタム), N, N' - シクロヘキセ  
ン - 1, 4 - ビス (カルバモイルカプロラクタム)  
等をおげることができる。

本発明においてビスラクタム化合物の添加量はポリアミドに対して 0.1~3 重量%, 好ましくは 0.1~1 重量%が適当である。ビスラクタム化合物の添加量が少なすぎると重合度上昇効果が不十分であり、多すぎるとポリアミドの特性が損なわれることになる。

また、本発明において、反応を銅として1～1000ppm、特に1～500ppmの銅化合物の存在下に行うとポリアミドとビスラクタム化合物との反応を促進できて好ましい。

銅化合物の具体例としては、酢酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、沃化第一銅、フタル酸銅、ステアリン酸銅、ピロリン酸銅等及び各種銅塩と有機化合物との錯塩、例え

メタキシリレンアジバミド、ナイロン66/ポリヘキサメチレンテレフタラミド共重合体、ナイロン66/ポリパラフェニレンテレフタラミド共重合体等の可塑性ポリアミドがあげられる。

本発明における前記一般式で表されるビスラク  
タム化合物の具体例としては、N、N' - エチレ  
ンビス (カルバモイルカプロラクタム)、N、N'  
- テトラメチレンビス (カルバモイルカプロラク  
タム)、N、N' - ヘキサメチレンビス (カルバ  
モイルカプロラクタム) N、N' - o - フェニレ  
ンビス (カルバモイルカプロラクタム)、N、N'  
- m - フェニレンビス (カルバモイルカプロラク  
タム)、N、N' - p - フェニレンビス (カルバ  
モイルカプロラクタム)、N、N' - 2 - メチル  
o - フェニレンビス (カルバモイルカプロラク  
タム)、N、N' - 2 - メチル - m - フェニレン  
ビス (カルバモイルカプロラクタム)、N、N' -  
2 - メチル - p - フェニレンビス (カルバモイ  
ルカプロラクタム)、N、N' - ジフェニレン -  
4、4' - ビス (カルバモイルカプロラクタム)、

ば 8-オキシキノリン銅、2-メルカプトベンゾイミダゾールの銅錯塩等が挙げられ、酢酸銅、沃化第一銅が好ましい。これらは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

ポリアミドとビスラクタム化合物との反応は、ポリアミドの溶融重合工程又は溶融成形工程においてビスラクタム化合物を添加して反応させることにより行うことができる。最も簡便な方法はポリアミドチップにビスラクタム化合物を添加し、溶融成形時に反応させる方法である。

銅化合物はビスラクタム化合物の添加と同時又はそれより前に添加することが好ましい。

溶融重合時又は成形時に他の添加剤、例えば耐熱剤、艶消剤、着色剤、増量剤、難燃剤、制電剤等の添加剤、改質剤等を添加してもよいことはいふまでもない。

(实施例)

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、相対粘度 $\eta_r$ はポリマ-1gを96%硫酸100mlに溶解した溶液について25℃で

表 1

測定した値であり、カルボキシル基 COOH 及びアミノ基 NH<sub>2</sub> の単位は当量/10<sup>4</sup> g ポリマーである。

## 実施例

ε-カプロラクタムを常法により連続的に重合し、チップ化して精練、乾燥して  $\eta_{sp}$  3.40、水分率 0.08 % のチップを得た。

このチップに表 1 に示したビスラクタム化合物と沃化第一銅とを添加し、40 mm 中のエクストルーダー型熔融紡糸機を使用し、熔融温度 280℃、吐出量 80 g/min で紡出し、400 m/min の速度で捲き取り、次いで 4.28 倍に熱延伸して、420 デニール/70 フィラメントの延伸糸を得た。

得られた延伸糸について、 $\eta_{sp}$ 、COOH 量、NH<sub>2</sub> 量及び強度を測定した結果を表 1 に示す。

		添 加 物		延伸糸の特性値			
		ビスラクタム化合物 (重量%)	沃化第一銅 (Cu 原子, ppm)	$\eta_{sp}$	COOH	NH <sub>2</sub>	強度 (g/d)
実 施 例	1	N, N'-メチレンビス (4-フェニルカルバモ イルカプロラクタム) (0.3)	0	3.50	28.2	45.5	9.6
	2	N, N'-メチレンビス (4-フェニルカルバモ イルカプロラクタム) (0.3)	50	3.62	25.2	45.0	10.2
	3	N, N'-テトラメチレ ンビス (カルバモイルカ プロラクタム) (0.3)	50	3.61	25.0	45.0	10.2
	4	N, N'-p-フェニレ ンビス (カルバモイルカ プロラクタム) (0.3)	50	3.58	26.2	44.5	9.8
比 較 例	1	—	0	3.36	36.0	46.0	9.0
	2	N, N'-テレフタロイ ルビス (カプロラクタム) (0.3)	50	3.30	38.0	46.5	8.6

表 1 から明らかなように、本発明の方法によれば重合度の上昇した、強度特性の優れたポリアミドが容易に得られ、特に銅化合物を併用するとその効果が顕著である。これに対して、ビス-N-アシルラクタム型のビスラクタム化合物を用いた場合(比較例 2)には、ポリアミドとの反応性が乏しく、ポリアミドチップに添加して熔融紡糸する程度では重合度の上昇は認められず、強度特性の向上も認められなかった。

## (発明の効果)

以上のように、本発明の方法によれば強度特性の優れた高重合度ポリアミドを生産性よく製造することが可能となる。

特許出願人 ユニチカ株式会社